

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-232960

(43)Date of publication of application : 05.09.1995

(51)Int.Cl.

C04B 35/45

C01G 1/00

C01G 29/00

H01B 13/00

(21)Application number : 06-022255

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 21.02.1994

(72)Inventor : FUJIOKA HIROMI
INOUE TAKAYUKI

(54) PRODUCTION OF OXIDE SUPERCONDUCTOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To attain high density as well as to increase the degree of grain orientation in a sintered compact and to stably obtain an oxide superconductor having high critical current density.

CONSTITUTION: A mixture of oxides of elements constituting an oxide superconductor or compds. capable of forming the oxides is compacted or calcined and compacted to form a compact. This compact is fired in an oxidizing atmosphere and the resulting sintered compact is repeatedly subjected to the application of $\geq 50\text{kg/cm}^2$ pressure and release from the pressure under heating at $800\text{--}860^\circ\text{C}$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-232960

(43) 公開日 平成7年(1995)9月5日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|---------|--------|-----|--------|
| C 0 4 B 35/45 | Z A A | | | |
| C 0 1 G 1/00 | | S | | |
| 29/00 | Z A A | | | |
| H 0 1 B 13/00 | 5 6 5 A | | | |

C 0 4 B 35/ 00 Z A A K
審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-22255

(22) 出願日 平成6年(1994)2月21日

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

(72) 発明者 藤岡 ひろみ

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者 井上 貴之

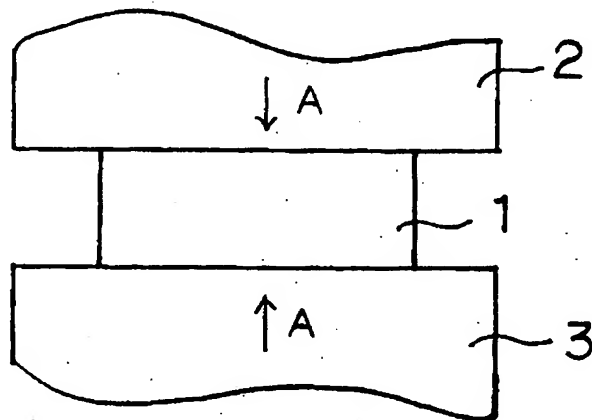
鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 酸化物超電導体の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 酸化物超電導体を構成する元素の酸化物あるいは酸化物形成可能な化合物からなる混合物を成形するか、あるいは該混合物を仮焼後成形する工程と、該成形体を酸化性雰囲気中で焼成する工程と、該焼結体を800～860℃の加熱状態で50kg/cm²以上の圧力を付与及び圧力解除を繰り返す工程とを具備する。

【効果】 焼結体で結晶粒子の配向度を高めるとともに高密度化が達成でき、臨界電流密度が高い酸化物超電導体を安定して得ることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化物超電導体を構成する元素の酸化物あるいは酸化物形成可能な化合物からなる混合物を成形するか、あるいは該混合物を仮焼後成形する工程と、該成形体を酸化性雰囲気中で焼成する工程と、該焼結体を800～860℃の加熱状態で50kg/cm²以上の圧力を付与及び圧力解除を繰り返す工程とを具備する酸化物超電導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、酸化物超電導体の製造方法に関し、詳細には、高密度で且つ高配向の酸化物超電導体の組織的な均質性を向上させるための製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】 近年、超電導体として従来から用いられてきた金属系超電導体よりも高い臨界温度T_c（抵抗がゼロになる温度）を有する材料として酸化物超電導体が発見され、その実用化が期待されている。

【0003】 現在、酸化物超電導体としては、主としてY-Ba-Cu-O系（以下、Y系という）およびBi-Sr-Ca-Cu-O系（以下、Bi系という）およびTl-Ba-Ca-Cu-O系（以下、Tl系という）の3種が主として知られている。これらの酸化物超電導体は、その実用化に際しては高い臨界温度を有するとともに臨界電流密度（抵抗ゼロにおける電流値）が大きいことが必要とされている。このような特性を得ためにはその相対密度を高めると共に高配向化することが最も重要であると言われている。

【0004】 そこで、従来より高密度の酸化物超電導体を作製する方法として、従来より高い機械的な圧力を加えつつ加熱するホットプレス法が採用されている。

【0005】

【発明が解決しようとする問題点】 しかしながら、ホットプレス法については結晶粒子の配向性が不十分であるために得られる焼結体の臨界電流密度もせいぜい3000A/cm²以下であり、実用的レベルには到底達していないのが現状であった。

【0006】 そこで、本発明者等は先に低T_c相の仮焼粉末を常圧で焼成して充分に高T_c相を生成した後、該焼結体に圧力を加えつつ加熱処理を行う、いわゆるホットフォーミング処理を行うことによって、高配向、高密度でJ_c値が4500A/cm²程度の優れた酸化物超電導体が得られることを提案した。しかしながら、かかる方法によれば、加圧時に超電導体中にクラックが生じるために得られた構造体が不均一な組織になりかつ超電導特性も部分的に不均質になるという問題があった。

【0007】

【問題点を解決するための手段】 本発明者等は、上記問題点に対して検討を重ねた結果、先に提案した方法をさ

らに改良し、前記の構成においてホットフォーミング処理を行うに際し、800～860℃で加熱した状態で50kg/cm²以上の圧力を付与及び圧力解除を繰り返すことにより、加圧により酸化物超電導体中に生じたクラックを焼結により消失させることができ均質な組織を有し、かつ均質な高い超電導特性が得られることを知見した。

【0008】 即ち、本発明の酸化物超電導体の製造方法は、酸化物超電導体を構成する元素の酸化物あるいは酸化物形成化合物からなる混合体を成形するか、あるいは該混合体を仮焼した後に成形し、該成形体を一旦酸化性雰囲気中で焼成した後に、800～860℃の加熱状態で50kg/cm²以上の加圧及び圧力解除を繰り返すことを特徴とするものである。

【0009】 以下、本発明を詳述する。本発明の製造方法によれば、まず酸化物超電導体を構成する金属の酸化物粉末あるいは焼成により酸化物を形成しうる炭酸塩や硝酸塩粉末を用い、酸化物超電導体を形成する割合に秤量混合する。

【0010】 具体的には前述したBi系酸化物超電導体のうち高T_c相を作成する場合には、Bi₂O₃、SrO、CaCO₃、CuOの各粉末を用いてこれらを原子比においてSrを2としたとき、Biが1.8～2.2、Caが2.0～3.5、Cuが3.0～4.5の範囲になるように秤量する。また、高T_c相の生成量を増加させることを目的として上記の混合体にさらにPbO粉末、およびK₂CO₃、Na₂CO₃、Li₂CO₂等をSrを2としてPbを0.1～0.5、K、Li、Naを0.05～0.6の割合で混合することができる。得られた混合物は所望により700～850℃の酸化性雰囲気中で1～20時間程度仮焼した後に成形する。

【0011】 成形は公知の成形手段によって行うことができ、例えばプレス成形、押出し成形、ドクターブレード成形法等により実施される。

【0012】 次に、上記のようにして得られた成形体を840～855℃の酸化性雰囲気中で焼成する。この焼成によって一旦低T_c相の鱗片状の結晶が生成されるとともに焼成が進行するに従い、低T_c相から高T_c相に変換される。

【0013】 この焼成を非加圧で行うと鱗片状の結晶の成長により低密度の焼結体となるため、ホットプレス焼成で行ってもよい。上記焼成工程終了時点では、焼結体の鱗片状結晶はほとんど無配向状態である。

【0014】 次に、上記の酸化物超電導体焼結体をホットフォーミング処理する。この処理方法を図1を用いて説明する。図中、1は酸化物超電導体焼結体、2、3はプレスパンチである。本発明によれば、酸化物超電導体焼結体1を適当な加熱手段（図示せず）によって加熱しながらプレスパンチ2、3によってA方向に圧力を付与し

た後、圧力を解除し、再度圧力を付与しこれを複数回繰り返す。この時の圧力は 50 kg/cm^2 以上、1回の加圧時間は $1 \sim 3600$ 秒、加熱温度は $800 \sim 860^\circ\text{C}$ が適当である。また圧力解除状態での加熱時間は $1 \sim 3600$ 秒が適当である。尚、繰り返し回数は $1 \sim 50$ 回程度がよい。

【0015】本発明において加熱温度を $800 \sim 860^\circ\text{C}$ に限定したのは 800°C より低いと、焼結が進まず超電導体が破断された状態になる為であり、 860°C を越えると、溶融が起こり超電導相が分解するためである。尚、 $820 \sim 850^\circ\text{C}$ が好適である。

【0016】また、圧力は 50 kg/cm^2 より低いと、得られる超電導体の密度及び配向度が低く、超電導特性も低くなる。尚、 $100 \sim 1000 \text{ kg/cm}^2$ が好適である。

【0017】更に、一回の加圧時間を 3600 秒以内に限定したのは、 3600 秒より長く加圧するとクラックが大きくなり焼結によってクラックを消失させることが困難となる場合があるためである。また、加圧時に比べ圧力解除時の温度は $1 \sim 20^\circ\text{C}$ 程度高くすることも出来る。

【0018】このホットフォーミング処理により、酸化物超電導体焼結体は均一な高密度と配向度を有する組織体となる。

【0019】また、このホットフォーミング処理によれば、図1において、酸化物超電導体1とプレスパンチ2、3との間に Al_2O_3 、 ZrO_2 などの酸化物系セラミック粉末またはそれらの焼結体 Ag 、 Au 、 Cu 、 Pt 等の延性のある金属からなる厚さ 0.05 mm 以上の金属板を介在して処理を行うことも強度や配向度を高める上で望ましい。

【0020】

【作用】本発明の構成によれば、焼成によって得た酸化物超電導焼結体をホットフォーミング処理中に加圧及び圧力解除を繰り返すことが最も重要である。このような処理を施すと、加圧時に酸化物超電導体中に生じたクラックが圧力解除時に焼結により消失することによって加圧時のクラックが解消されるためホットフォーミング処理により得られる酸化物超電導焼結体の組織的な均質性を飛躍的に向上させることができる。

【0021】また、超電導焼結体とプレスパンチの間に延性金属を介在させると、延性金属自身が加圧方向と直

$$f = (P - P_0) / (1 - P_0)$$

$$\text{式中、} P \text{ (配向試料)} = \Sigma I(00\ell) / (\Sigma I(hk\ell) + \Sigma I(00\ell))$$

$$P_0 \text{ (未配向試料)} = \Sigma I'(00\ell) / (\Sigma I'(hk\ell) + \Sigma I'(00\ell))$$

【0028】さらに、上記焼結体について、抵抗法に基づき、試料を液体窒素中で電流を徐々に高め、高压端子に $1 \mu\text{V/cm}$ の電圧が生じた時の電流値を臨界電流密度 J_c として求め、同時に臨界温度 T_c も測定した。結

*角な方向に圧延され、それと同時に焼結体も同様な方向に圧延されるために焼結体中の鱗片状結晶粒子が配向されるとともに圧縮され焼結体の密度を高くすることができる。この時、加圧により生じた金属中の転位が圧力解除時に消失するために再度加圧する時に加圧状態で保持した場合よりも容易に圧延される。それにより、鱗片状結晶同士の密着性が飛躍的に向上するため、酸化物超電導体の臨界電流密度をさらに高くすることができる。

【0022】また、ホットフォーミング処理時に、加圧時の温度に比べ圧力解除時の温度を高くすると加圧により 110 K 相の生成温度領域が低くなり、高温超電導焼結体を得ることができる。

【0023】

【実施例】

実施例1

原料粉末として Bi_2O_3 、 PbO 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 CuO の各粉末を各金属のモル比が $\text{Bi} : \text{Pb} : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu} = 1.93 : 0.36 : 2 : 3.17 : 4.25$ となるように秤量後、 $750 \sim 810^\circ\text{C}$ で20時間仮焼し、粉碎して平均粒径 $5 \mu\text{m}$ の低 T_c 相を多量に含む仮焼粉末を得た。この仮焼粉末を $\phi 60 \text{ mm}$ の金型を用いて成形圧 0.5 ton/cm^2 で成形して厚み約 2 mm の円板状成形体を得た。

【0024】次に、上記成形体を大気中で 840°C の温度で150時間焼成したところ、比重 2.0 （アルキメデス法に基づく）の焼結体を得られた。また、組織観察したところ、高 T_c 相の鱗片状の結晶がランダムに配列していた。

【0025】次に、酸化物超電導体焼結体を図1に従い、焼結体の上下面にアルミナ質焼結体製の厚み 0.5 mm のプレートを設置し、このプレートを介して焼結体に対して 830°C の温度で 5 ton/cm^2 の圧力で加圧時間5分、圧力解除時間5分を1回として、繰り返し回数120回でホットフォーミング処理した。このようにして得られた焼結体を試料No.1とした。

【0026】最終的に得られた焼結体に対してアルキメデス法により比重を調べるとともにX線回折測定を行い、X線回折のチャートデータに基づき、下記数1から（001）面の配向度 f を求めた。

【0027】

【数1】

果は表1に示した。

【0029】また、試料の超電導特性の均質性を調べるために、上記焼結体について、試料を液体窒素中で片面から磁場を印加し反対側の面で検出される磁場（磁気シ

ールド特性)を測定し、検出される磁場が5 Gaussを越える印加磁場値 (B_{sh}) を測定するとともに試料面でのシールド特性の分布を測定し、その結果を図2に示した。

【0030】実施例2

実施例1において、ホットフォーミング処理を、酸化物超電導体と酸化物セラミックス焼結体との間に銀製の厚み0.1mmのプレートを設置する以外は、実施例1と全く同様にして焼結体試料No. 2を作製し、同様に特性の評価を行った。結果は表1、図3に示した。

【0031】比較例1

実施例2において、ホットフォーミング処理の加圧条件を5 ton/cm² の圧力で10時間とする以外は、実施例1と全く同様にして焼結体試料No. 3を作製し、同様に特性の評価を行った。結果は表1、図4に示した。

【0032】実施例3

実施例1において、ホットフォーミング処理時に、酸化物超電導体と酸化物セラミックス焼結体との間に銀製の厚み0.1mmのプレートを設置し、ホットフォーミング処理の加圧条件を830℃の温度で5 ton/cm² の圧力で加圧時間5分、840℃の温度で圧力解除時間5分を1回とし、繰り返し回数120回でホットフォーミング処理とする以外は、実施例1と全く同様にして焼結体(試料No. 4)を作製し、同様に特性の評価を行った。結果は表1、図5に示した。

【0033】

【表1】

| 試料 No | f % | T _c (K) | J _c A/cm ² | B _{sh} G |
|----------|--------|-----------------------|-------------------------------------|----------------------|
| 1 | 75 | 105 | 12000 | 100 |
| 2 | 90 | 106 | 21000 | 150 |
| *3 | 70 | 103 | 8000 | 50 |
| 4 | 95 | 107 | 33000 | 200 |

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0034】表1及び図2～5から明らかなように、加圧及び圧力解除を繰り返した実施例1は、加圧状態で保持した比較例1に比べ、磁気シールド特性にばらつきがなく、超電導特性が試料内で均一であることがわかる。また、ホットフォーミング処理に際して延性金属を焼結体と酸化物系セラミックスの間に介在させた実施例2は配向度、J_c値、T_c値のいずれにおいても、実施例1よりもさらに優れた酸化物超電導体を得ることができた。さらに、圧力解除時の温度を10℃高くした実施例3は配向度、J_c値、T_c値のいずれにおいても、実施例2よりもさらに優れたものであった。

【0035】

【発明の効果】以上、詳述した通り、本発明の方法によれば、焼結体の結晶粒子の配向度を高めるとともに高密度化が達成できるために高臨界温度を有し且つ臨界電流密度が極めて高い酸化物超電導体を安定して得るとともに均質な組織および超伝導特性を有する構造体を得ることができる。

【0036】このように、試料全体が均一に臨界電流密度の高い酸化物超電導体が得られることにより優れた磁気シールド特性を示し、磁気シールド体をはじめとする各種の酸化物超電導体の実用化を進めることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の酸化物超電導体の製造方法におけるホットフォーミング処理を説明するための図である。

【図2】本発明の実施例1の酸化物超電導体の磁気シールド特性の分布状態を表すための図である。

【図3】本発明の実施例2の酸化物超電導体の磁気シールド特性の分布状態を表すための図である。

【図4】比較例1の酸化物超電導体の磁気シールド特性の分布状態を表すための図である。

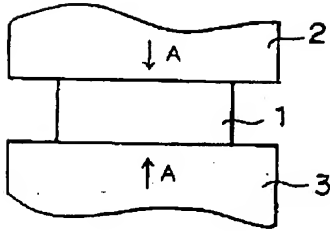
【図5】本発明の実施例3の酸化物超電導体の磁気シールド特性の分布状態を表すための図である。

【符号の説明】

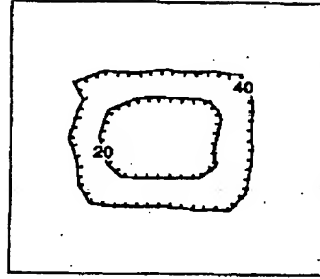
1・・・酸化物超電導焼結体

2, 3・プレスパンチ

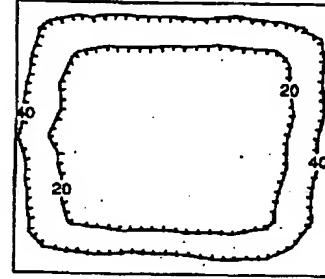
【図1】



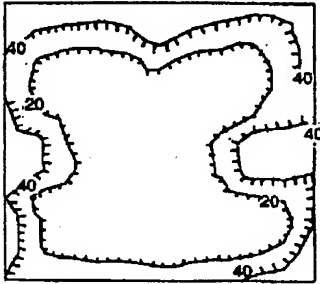
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

